

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-324766

(43)Date of publication of application : 08.12.1998

(51)Int.Cl.

C08J 9/22

(21)Application number : 09-151627

(71)Applicant : JSP CORP

(22)Date of filing : 26.05.1997

(72)Inventor : TOKORO TOSHIO
SHIOTANI AKIRA
SHINOHARA MITSURU

(54) ALIPHATIC POLYESTER-BASED RESIN FOAMED PARTICLES HAVING BIODEGRADABILITY AND CROSS-LINKED STRUCTURE, FORMED PRODUCT AND PRODUCTION OF THE SAME PARTICLES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain aliphatic polyester-based resin foamed particles having a biodegradability and a small contraction rate on forming thereof, and a formed product thereof, and to provide a method for producing cross-linked aliphatic polyester-based resin foamed particles.

SOLUTION: This method for producing aliphatic polyester-based resin foamed particles having a biodegradability and a cross-linked structure comprises a process for obtaining cross-linked resin particles having at least 5% gel fraction by cross-linking non-cross-linked aliphatic polyester-based resin particles having the biodegradability by using an organic peroxide or an organic peroxide with a compound having at least 2 unsaturated bonds, and a process for blowing the cross-linked resin particles to make foamed particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3229978

[Date of registration] 14.09.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-324766

(43) 公開日 平成10年(1998)12月8日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 8 J 9/22

識別記号
C F D

F I
C 0 8 J 9/22

C F D

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-151627

(22) 出願日 平成9年(1997)5月26日

(71) 出願人 000131810

株式会社ジェイエスピー

東京都千代田区内幸町2-1-1 飯野ビル

(72) 発明者 所 寿男

栃木県宇都宮市砥上町282-1 ブランシ
ュール砥上103

(72) 発明者 塩谷 暁

栃木県河内郡上三川町大字多功1884-3

(72) 発明者 篠原 充

栃木県宇都宮市宝木町1-2586-19 福富
ハイツ102

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54) 【発明の名称】 生分解性を有しかつ架橋構造を有する脂肪族ポリエステル系樹脂発泡粒子及びその成形体並びに
該樹脂発泡粒子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 生分解性を有し、かつ成形収縮率の小さな脂肪族ポリエステル系樹脂発泡粒子及びその成形体、並びに架橋脂肪族ポリエステル系樹脂発泡粒子の製造方法を提供する。

【解決手段】 生分解性を有する無架橋脂肪族ポリエステル系樹脂粒子を有機過酸化物を用いるか又は有機過酸化物と不飽和結合を少なくとも2個有する化合物を用いて架橋させてゲル分率が少なくとも5%の架橋樹脂粒子を得る工程、前記架橋樹脂粒子を発泡させて発泡粒子とする工程とからなることを特徴とする生分解性を有しかつ架橋構造を有する脂肪族ポリエステル系樹脂発泡粒子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 生分解性を有しかつゲル分率が少なくとも5%である架橋構造を有する脂肪族ポリエステル系樹脂発泡粒子。

【請求項2】 生分解性を有しかつゲル分率が少なくとも5%である架橋構造を有する脂肪族ポリエステル系樹脂発泡粒子成形体。

【請求項3】 生分解性を有する無架橋脂肪族ポリエステル系樹脂粒子を有機過酸化物を用いるか又は有機過酸化物と不飽和結合を少なくとも2個有する化合物を用いて架橋させてゲル分率が少なくとも5%の架橋樹脂粒子を得る工程と、前記架橋樹脂粒子を発泡させて発泡粒子とする工程とからなることを特徴とする生分解性を有しかつ架橋構造を有する脂肪族ポリエステル系樹脂発泡粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、生分解性を有する実用性に優れた発泡粒子及びその成形体並びに該発泡粒子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、軽量、弾性、緩衝性、断熱性、成形性等の点に特徴を有するプラスチック発泡体が主に包装容器、緩衝材等に用いられているが、これら多量に使用されているプラスチックの廃棄物の処理が困難なために、自然環境を汚染する可能性を有し、大きな社会問題となっている。このために自然環境中で分解処理される生分解性プラスチックが研究され、これまでに脂肪族ポリエステルや澱粉とポリビニルアルコールとのアロイ等がいくつか商品化されている。しかしながら、これらの生分解性樹脂の発泡体のほとんどは押出发泡体であり、発泡粒子成形体については数少ない。発泡粒子成形体は、所望の形状の成形体にすることができ、かつ軽量、緩衝性、断熱性といった利点があり、以前より実用性のある生分解性発泡粒子成形体が望まれていた。

【0003】脂肪族ポリエステル粒子に発泡剤を含有させて予備発泡粒子とした後、これを金型内で加熱成形し、成形体を得る方法が特開平6-248106号公報に記載され公知であるが、この方法では、その予備発泡粒子を金型内で成形したときに、発泡成形体は得られるものの、その成形収縮率が大きく実用性に欠けるものであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、生分解性を有し、かつ成形収縮率の小さな脂肪族ポリエステル系樹脂発泡粒子及びその成形体、並びに架橋脂肪族ポリエステル系樹脂発泡粒子の製造方法を提供することをその課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題

を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明によれば、生分解性を有しかつゲル分率が少なくとも5%である架橋構造を有する脂肪族ポリエステル系樹脂発泡粒子及びその成形体が提供される。また、本発明によれば、生分解性を有する無架橋脂肪族ポリエステル系樹脂粒子を有機過酸化物を用いるか又は有機過酸化物と不飽和結合を少なくとも2個有する化合物を用いて架橋させてゲル分率が少なくとも5%の架橋樹脂粒子を得る工程、前記架橋樹脂粒子を発泡させて発泡粒子とする工程とからなることを特徴とする生分解性を有しかつ架橋構造を有する脂肪族ポリエステル系樹脂発泡粒子の製造方法が提供される。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明の生分解性を有する架橋構造の脂肪族ポリエステル系樹脂発泡粒子（以下、単に発泡粒子とも言う）は、生分解性を有する無架橋脂肪族ポリエステル系樹脂を基材樹脂として作製された無架橋脂肪族ポリエステル系樹脂粒子（以下、単に無架橋樹脂粒子とも言う）を架橋させて得られた架橋樹脂粒子を発泡させることにより製造される。本発明で基材樹脂として用いる無架橋脂肪族ポリエステル系樹脂は、その主鎖に生分解性の脂肪族エステルを主成分として含むものである。その脂肪族エステルの主鎖中の含有割合は、少なくとも60モル%、好ましくは80～100モル%、より好ましくは90～100モル%の割合である。

【0007】脂肪族ポリエステル系樹脂には、ヒドロキシ酸重縮合物、ラク톤の開環重合物及びグリコール成分とジカルボン酸成分との重縮合物等が包含される。ヒドロキシ酸重縮合物としては、ヒドロキシ酪酸の重縮合物等が挙げられ、ラク톤の開環重合物としては、ポリカプロラクトン等が挙げられ、グリコール成分とジカルボン酸成分との重縮合物としては、ポリブチレンサクシネート等が挙げられる。また、本発明で用いる基材樹脂には、前記ポリマーを連結剤を介して高分子量化したものや、複数のポリマーをブレンドしたもの、炭酸ジエステル共重合物等も包含される。前記連結剤としては、2,4-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート；ジフェニルカーボネート、ジトリールカーボネート、ビス（クロロフェニル）カーボネート、m-クレジルカーボネート等のアリーールカーボネート等が挙げられる。本発明では、特に、炭素数が4以下の1種又は2種以上のグリコール成分と炭素数が4以下の1種又は2種以上の脂肪族ジカルボン酸成分との重縮合物を基材樹脂として用いるのが好ましい。尚、本発明の目的、効果を阻害しない範囲でその他の樹脂又はゴム成分を基材樹脂に混合することができる。

【0008】本発明で用いる基材樹脂において、温度190℃、剪断速度100sec⁻¹の条件下での熔融粘度は、好ましくは $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ Pa·s、更に好ましくは $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^3$ Pa·sである。その熔融粘度が 1×10^2 Pa·s未満では、粘度が低すぎるため、得られる発泡粒子の独立気泡率が低くなり、発泡成形体が得られ難くなる。一方、熔融粘度が 1×10^3 Pa·sを超えると、粘度が高すぎるために、発泡粒子を成形するときに、気泡が成長できず、実用的な発泡成形体となりにくい。

【0009】なお、本明細書でいう温度190℃、剪断速度100sec⁻¹の条件下での熔融粘度は、次のようにして求めたものである。熔融粘度測定装置として、チアスト社製のレビオス2100を用い、基材樹脂の熔融物をその装置に付設された先端ノズルから、樹脂温度190℃、剪断速度100sec⁻¹の条件で押し出し流出させることによって測定した。この場合、そのノズルの孔直径Dは1.0mmとし、ノズルの長さLとノズルの孔直径Dとの比L/Dは10とした。

【0010】本発明の発泡粒子を好ましく製造するには、先ず、基材樹脂粒子を作る。この粒子は、従来公知の方法で作ることができ、例えば、基材樹脂を押出機で熔融混練した後、ストランド状に押し出し、冷却後、適宜の長さに切断するか又はストランドを適宜長さに切断後冷却することによって得ることができる。基材樹脂粒子の1個当りの重量は、0.05～10mg、好ましくは1～4mgにするのがよい。粒子重量が前記範囲を超えると、その内部までの均質な架橋が困難になり、一方、前記範囲より小さくなると、その樹脂粒子の製造が困難になる。

【0011】前記基材樹脂は、例えば、黒、灰色、茶色等の着色顔料又は染料を添加して着色したものであってもよい。着色した基材樹脂より得られた着色樹脂粒子を用いれば、着色された発泡粒子及び成形体を得ることができる。また、基材樹脂には、気泡調整剤として、例えばタルク、炭酸カルシウム、ホウ砂、ほう酸亜鉛、水酸化アルミニウム等の無機物をあらかじめ添加することができる。基材樹脂に着色顔料、染料又は無機物等の添加剤を添加する場合は、添加剤をそのまま基材樹脂に練り込むこともできるが、通常は分散性等を考慮して添加剤のマスターバッチを作り、それと基材樹脂とを混練することが好ましい。着色顔料、染料の添加量は着色の色によっても異なるが、通常基材樹脂100重量部に対して0.001～5重量部とするのが好ましい。無機物を基材樹脂に添加することにより、発泡倍率の向上効果を得ることができる。

【0012】本発明では、前記基材樹脂粒子は、次に、これを架橋させる。この場合の基材樹脂粒子の架橋は、密閉容器内で基材樹脂粒子を分散媒とともに分散させ、架橋剤、必要に応じて架橋助剤を添加して加熱すること

より実施することができる。分散媒としては、基材樹脂粒子を溶解させないものであればどのようなものでもよい。このようなものとしては、例えば、水、エチレングリコール、メタノール、エタノール等が挙げられるが、通常は水が使用される。基材樹脂粒子を分散媒に分散せしめて加熱するに際し、その樹脂粒子相互の融着を防止するために融着防止剤を用いることができる。この融着防止剤としては、分散媒に溶解せず、加熱によって熔融しないものであれば無機系、有機系を問わずに使用可能であるが、一般には無機系のものが好ましい。無機系の融着防止剤としては、カオリン、タルク、マイカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、水酸化アルミニウム等の粉体が好適である。また、分散助剤として、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等のアニオン系界面活性剤を好適に使用することができる。上記融着防止剤としては、平均粒径0.001～100μm、特に0.001～30μmのものが好ましい。融着防止剤の添加量は基材樹脂粒子100重量部に対し、通常は0.01～10重量部が好ましい。また、界面活性剤は樹脂粒子100重量部に対し、通常0.001～5重量部添加することが好ましい。

【0013】本発明で用いる架橋剤としては、従来公知の有機過酸化物、例えば、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド、ビス(4-メープチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート、メープチルパーオキシイソブチレート等のパーオキシエステル等のいずれのものも使用できる。本発明の場合、特に、1時間の半減期を与える温度が基材樹脂の融点よりも低いものの使用が好ましい。分解温度が余りにも高い有機過酸化物を用いると、水中で基材樹脂粒子を加熱する場合に、その加熱温度が高くなり、また加熱時間も長くなるため、基材樹脂が加水分解する恐れがあるので好ましくない。

【0014】本発明では、前記有機過酸化物の使用と関連して、架橋助剤として、不飽和結合を少なくとも2個、好ましくは2～3個有する化合物を用いるのが好ましい。この場合の不飽和結合には、2重結合の他、3重結合が含まれる。前記架橋助剤としては、エチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等のアクリレート系又はメタクリレート系の化合物；トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等のシアヌール酸又はイソシアヌール酸のアリルエステル；トリメリット酸トリアリルエステル、トリメシン酸トリアリルエステ

ル、ピロメリット酸トリアリルエステル、ベンゾフェノンテトラカルボン酸トリアリルエステル、シュウ酸ジアリル、コハク酸ジアリル、アジピン酸ジアリル等のカルボン酸のアリルエステル；N-フェニルマレイミド、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド等のマレイミド系化合物；1, 2-ポリブタジエン等の2重結合を有するポリマー；フタル酸ジプロパギル、イソフタル酸ジプロパギル、トリメシン酸トリプロパギル、イタコン酸ジプロパギル、マレイン酸ジプロパギル等の2個以上の3重結合を有する化合物等挙げられる。本発明においては、有機過酸化剤とジビニル化合物との組合わせ、殊にベンゾイルパーオキサイドとジビニルベンゼンとの組合わせが好ましい。

【0015】架橋剤として用いる有機過酸化剤の使用割合は、基材樹脂粒子100重量部当り、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合である。また、架橋助剤として用いる不飽和化合物の使用割合は、基材樹脂粒子100重量部当り、0.001~10重量部、好ましくは0.01~2重量部の割合である。分散媒中で架橋剤の存在下で基材樹脂粒子を加熱し、架橋させる場合、その加熱温度は、基材樹脂の種類により一義的に決めることは困難であるが、一般的には、その基材樹脂粒子の融点よりも60℃程度低い温度以上の温度である。例えば、基材樹脂粒子が1, 4-ブタンジオール成分とコハク酸成分とからなるポリエステル（mp: 113℃）の場合、その加熱温度は、50~140℃、好ましくは90~120℃である。尚、必要に応じて加熱温度未満の温度にて有機過酸化剤の含浸工程を採用することができる。前記基材樹脂粒子は、前記分散媒中における架橋剤の存在下での加熱により、架橋される。前記架橋樹脂粒子において、そのゲル分率は、少なくとも5%であり、好ましくは30~80%、更に好ましくは40~70%である。ゲル分率が前記範囲より低くなると、その架橋樹脂粒子から得られた発泡粒子（予備発泡粒子）を用いて発泡成形体を形成したときに、その成形収縮率が大きくなり、実用性ある発泡成形体を得ることができなくなる。一方、ゲル分率が前記範囲より高くなると、その予備発泡粒子の2次発泡性及び融着性が悪くなり高品質の発泡成形体を得ることができなくなる可能性がある。架橋樹脂粒子のゲル分率は、分散媒中で架橋剤の存在下で基材樹脂粒子を架橋する際のその架橋条件等により調節することができる。

【0016】なお、明細書中でいうゲル分率は、次のようにして測定される。150mlのフラスコに、架橋樹脂粒子、発泡粒子又は発泡粒子成形体約1gと100mlのクロロホルムを入れ、大気圧下で8時間加熱還流した後、得られた加熱処理物を200メッシュの金網を有する吸引濾過装置を用いて濾過処理する。得られた金網上の濾過処理物を80℃のオープン中で760トールの真空条件下にて8時間乾燥する。この際に得られた乾燥

物重量 W_1 を測定する。この重量 W_1 の架橋樹脂粒子 W_2 に対する重量比率（ $W_1/W_2 \times 100\%$ ）をゲル分率とする。

【0017】前記においては、基材樹脂粒子を有機過酸化剤を用いて架橋する方法について示したが、この架橋は、有機過酸化剤を用いる架橋に限らず、他の公知の方法、例えば、電子線架橋法、シラン架橋法等を用いて行うことができる。

【0018】本発明においては、次に、発泡粒子を得るために、前記のようにして得られた架橋樹脂粒子を用いて、これを発泡させる。この場合の架橋樹脂粒子の発泡方法としては、その架橋樹脂粒子を密閉容器内において発泡剤の存在下で分散媒に分散させるとともに、その内容物を加熱して架橋樹脂粒子を軟化させてその粒子内に発泡剤を含浸させ、次いで容器の一端を開放し、容器内圧力を発泡剤の蒸気圧以上の圧力に保持しながら粒子と分散媒とを同時に容器内よりも低圧の雰囲気（通常は大気圧下）に放出して発泡させる発泡方法を好ましく採用することができる。また、他の方法として、架橋樹脂粒子に密閉容器内で発泡剤を含浸させて発泡性粒子を得た後、これを密閉容器から取出し、その樹脂粒子を加熱軟化させて発泡させる方法、あらかじめ分解型発泡剤を樹脂粒子中に練り込んでおきその樹脂粒子を発泡剤の分解温度以上に加熱して発泡させる方法等を用いることもできる。このようにして得られた発泡粒子は架橋樹脂粒子と同じゲル分率の架橋構造を有する。

【0019】上記発泡粒子を得るに際して用いられる発泡剤としては、従来公知のもの、例えば、プロパン、ブタン、ヘキサン、シクロブタン、シクロヘキサン、トリクロロフロロメタン、ジクロロジフロロメタン、クロロフロロメタン、トリフロロメタン、1, 2, 2, 2-テトラフロロメタン、1-クロロ-1, 1-ジフロロエタン、1, 1-ジフロロエタン、1-クロロ-1, 2, 2, 2-テトラフロロエタン等の揮発性発泡剤や、窒素、二酸化炭素、アルゴン、空気等の無機ガス系発泡剤が用いられるが、なかでもオゾン層の破壊がなく且つ安価な無機ガス系発泡剤が好ましく、特に窒素、二酸化炭素又は空気が好ましい。

【0020】前記発泡方法において、その発泡剤（窒素及び空気を除く）の使用量は、架橋樹脂粒子100重量部当たり、2~50重量部であり、窒素又は空気を発泡剤として使用する場合、その使用量は20~60kgf/cm²Gの圧力範囲になるように密閉容器内に圧入すればよい。これらの発泡剤の使用量は、所望する発泡粒子の嵩密度と発泡温度との関係から適宜選定される。また、ゲル化樹脂粒子の加熱温度は、発泡剤をその粒子内に含浸させるのに適した温度であればよく、その架橋樹脂粒子の軟化温度が採用される。前記のようにして得られる発泡粒子の嵩密度は、通常0.015~0.6g/cm³であり、その平均気泡径は、通常0.05~0.

5mmである。この発泡粒子は、加熱により発泡膨張し、その発泡倍率は、その加熱温度や発泡剤含有量等により異なるが、一般的には、2~90倍、好ましくは10~60倍に膨張する。本発明の発泡粒子は、このような特性を利用して、発泡成形体用の予備発泡粒子として用いることができる。なお、上述の発泡粒子の製造方法以外に、あらかじめ加熱分解型発泡剤を樹脂粒子中に存在させておき、その樹脂粒子を発泡剤の分解温度以上に加熱することにより発泡粒子を得る方法もある。また、架橋工程は無架橋発泡粒子製造後に電子線架橋法、シラン架橋法等により発泡粒子を架橋せしめゲル分率を少なくとも5%、好ましくは30~80%、更に好ましくは40~70%に調整することもでき架橋樹脂粒子から得られたものと同様の効果が期待できる。

【0021】本発明の発泡粒子を用いて発泡粒子成形体を製造するには、その発泡粒子を金型に入れ、加熱する。この加熱により発泡粒子は相互に融着し、一体となった発泡成形体を与える。この場合の成形用金型としては慣用のものが用いられる。また、加熱手段としては、通常、スチーム加熱が用いられ、その加熱温度は、発泡粒子表面が溶融する温度であればよい。このようにして得られた発泡粒子成形体は発泡粒子と同じゲル分率の架橋構造を有する。

【0022】本発明による発泡粒子成形体の形状は特に制約されず、その形状は、例えば、容器状、板状、筒体状、柱状、シート状、ブロック状等の各種の形状であることができる。本発明による発泡粒子成形体は、成形収縮率の非常に小さなもので、その成形収縮率は、10%以下、好ましくは5%以下である。発泡粒子成形体の収縮率は、架橋樹脂粒子のゲル分率が、5%以上特に、30%以上のときに、小さな値を示し、しかも、このようなゲル分率の場合には、発泡粒子は熱融着性及び生分解性にもすぐれていることから、圧縮強度や曲げ強度、引張り強度等の機械的強度にすぐれた生分解性発泡粒子成形体を得ることができる。

【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0024】実施例1~3

1, 4-ブタンジオールとコハク酸を主成分とする脂肪族ポリエステル樹脂(ビオノーレ#1003)(昭和高分子(株)製、融点113℃、MFR(190℃)8g/10min、剪断速度100sec⁻¹の溶融粘度950Pa·s)100重量部あたり水酸化アルミニウム0.2重量部をドライブレンドで添加し、押出機にて溶融混練した後、ストランド状に押し出し、次いでこのストランドを切断して、直径1.3mm、長さ1.3mm、1個当たり約2mgの無架橋樹脂粒子を得た。次に、この無架橋樹脂粒子100重量部、水300重量部、カオリン1.5重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウ

ム0.02重量部、ナイパーFF(過酸化ベンゾイル純度50%品:日本油脂(株)製)2重量部、表1に示す量のDVB-570(ジビニルベンゼン純度57%品:新日鐵化学(株)製)を5リットルのオートクレーブに仕込み、攪拌しながら105℃まで加熱し、同温度で60分間保持した後、30℃まで冷却し架橋樹脂粒子を得た。得られた架橋樹脂粒子のゲル分率は、表1に示す通りであった。次いで、架橋樹脂粒子100重量部、水300重量部、カオリン1重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.02重量部を5リットルオートクレーブに仕込み、そのゲル化樹脂粒子の軟化温度(発泡温度)まで加熱し、炭酸ガスをオートクレーブ内圧力が表1に示す圧力まで注入し含浸させた。その後、オートクレーブの一端を開放して、オートクレーブに窒素ガスを導入してオートクレーブ内圧力を維持しながら内容物を大気圧下に放出して架橋樹脂粒子を発泡させた。この発泡粒子の嵩密度及び平均気泡径を表1に示す。次いで、得られた発泡粒子を60℃で24時間乾燥熟成し、208×208×25mmの金型に充填し、表1に示すスチーム圧で加熱し成形した。得られた成形体は大気圧下60℃で24時間養生した。得られた発泡粒子成形体の嵩密度、収縮率及び生分解性を評価し、その結果を表1に示す。

【0025】比較例1、2

実施例1で示した無架橋樹脂粒子100重量部、水300重量部、カオリン1.5重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.02重量部を5リットルオートクレーブに仕込み、発泡温度まで加熱し、炭酸ガスをオートクレーブ内圧力が表1に示す圧力まで注入し含浸させた。その後、オートクレーブに窒素ガスを導入しつつオートクレーブの一端を開放して、内容物を大気圧下に放出して樹脂粒子を発泡させた。この発泡粒子の嵩密度及び平均気泡径を表1に示す。次に、得られた発泡粒子を60℃で24時間乾燥熟成し、208×208×25mmの金型に充填し、表1に示すスチーム圧で加熱し成形した。得られた成形体は大気圧下60℃で24時間養生した。得られた発泡粒子成形体の性状を表1に示した。

【0026】実施例4

1, 4-ブタンジオールとコハク酸を主成分とする実施例1で示したものとMFRの異なる脂肪族ポリエステル樹脂(ビオノーレ#1001)(昭和高分子(株)製、融点113℃、MFR(190℃)1.8g/10min、剪断速度100sec⁻¹の溶融粘度1950Pa·s)を使用し表1に示す架橋条件を採用した以外は実施例1と同様に実験を行った。この場合に得られた発泡粒子及びその成形体の性状を表1に示す。

【0027】なお、上記実施例及び比較例における成形体の収縮率は次のようにして算出し、面方向における縦、横の収縮率の内、大きい方を採用した。

$$R = \frac{(B-A)}{B} \times 100 (\%)$$

R：成形体収縮率

A：成形直後から60℃24時間の条件にて養生した後の面方向の長さ

B：Aに対応する金型の面方向の長さ

また、上記実施例及び比較例の成形体における生分解性は、微生物存在下24℃の水中に成形体を投入し、成形体の重量減少の経時変化を測定し、50%の重量が減少するのに要する日数により評価した。

【0028】本発明の実施例1～4の発泡粒子成形体

は、架橋構造を有することから、いずれもその収縮率が5%以下であり、実用性が高く、かつ生分解性もその50重量%減少日数が38日以下と良好である。これに対し、比較例1、2の発泡粒子成形体は、いずれもその収縮率10%を超え、成形体としては不適当なものであった。また、比較例の発泡粒子は発泡粒子を得る際の嵩倍率の発泡温度依存性が高く発泡粒子製造時の発泡倍率コントロールが難しいものであった。

【0029】

【表1】

| 番号 | 基材 樹脂 | 架橋樹脂 粒子 | | | | 発泡 粒子 | | | | 成形体 | | | 生分 解性 |
|----------|----------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|--|---------------------------------|-----------------------|---|---------------------------------|----------------|----------|
| | | ナイ ル ン 6 6 (P.a.s) | DVB パー FF (重量 部) | 架橋 温度 (℃) × 時間 (分) | ゲル 分率 (%) | 発泡 温度 (℃) | 炭酸 ガス (kg/ cm ² G) | 嵩 密度 (g/cm ³) | 平均 気泡 径 (mm) | 成形 スチ ーム 圧 (kg/ cm ² G) | 嵩 密度 (g/cm ³) | 収縮 率 (%) | |
| 実施例 1 | 950 | 2 | 0.3 | 105×60 | 46.3 | 185 | 30 | 0.051 | 0.31 | 1.0 | 0.061 | 4.8 | 22 |
| 実施例 2 | 950 | 2 | 0.5 | 105×60 | 52.7 | 185 | 30 | 0.052 | 0.19 | 1.5 | 0.070 | 4.8 | 30 |
| 実施例 3 | 950 | 2 | 1.0 | 105×60 | 65.2 | 185 | 45 | 0.050 | 0.10 | 2.2 | 0.057 | 4.8 | 38 |
| 実施例 4 | 1920 | 2 | 0.1 | 105×60 | 50.7 | 185 | 30 | 0.049 | 0.30 | 1.5 | 0.053 | 4.8 | 35 |
| 比較例 1 | 950 | - | - | - | 0 | 100.5 | 40 | 0.047 | 0.28 | 0.2 | 0.060 | >10 | - |
| 比較例 2 | 950 | - | - | - | 0 | 101 | 40 | 0.011 | 0.30 | 0.2 | 0.158 | >10 | - |

*実施例1～4において発泡粒子及び成形体のゲル分率は架橋樹脂粒子のゲル分率と同じであった。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、生分解性を有する実用性に優れた脂肪族ポリエステル系樹脂の発泡粒子及びその成形体並びに該樹脂発泡粒子の製造方法が提供される。本発明の発泡粒子によれば金型により加熱成形した

ときに加熱収縮が小さく、発泡粒子同士の融着性も良好な成形体を得ることができる。本発明の発泡粒子成形体は、寸法安定性、耐熱性、緩衝性及び機械的強度に優れ、緩衝材、包装資材等として好適に使用されると共に、生分解性を有しているためその後の廃棄処分が容易となるなどその産業的意義は多大である。